

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 53/00

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

A 61 M 25/00



DE 28 48 854 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 48 854

21

Aktenzeichen:

P 28 48 854.2

22

Anmeldetag:

10. 11. 78

23

Offenlegungstag:

23. 5. 79

31

Unionspriorität:

32 33 31

21. 11. 77 V.St.v.Amerika 853738 28. 4. 78 V.St.v.Amerika 900965

54

Bezeichnung:

Katheter, insbesondere Ballonkatheter, und plastische Masse zu seiner Herstellung

71

Anmelder:

Baxter Travenol Laboratories, Inc., Deerfield, Ill. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Henkel, G., Dr.phil.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr.rer.nat.;
Hänzel, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Becker, Lawrence F., Chicago; Donohue, John J., Vernon Hills;
Laurin, Dean G., Lake Zurich; Gajewski, Henry M., Winnetka;
Ill. (V.St.A.)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Ballonkatheter mit einem röhrenförmigen Schaft und einem von dem Katheter getragenen aufblasbaren Ballonteil, dadurch gekennzeichnet, daß Schaft und Ballonteil aus einer elastischen Masse aus mindestens 40 Gew.-% eines thermoplastische Kautschukeigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit einem Zentralblock aus einem Äthylen/Butylen-Mischpolymerisat und endständigen Blöcken aus Polystyrol und 0 bis 45 Gew.-% Polypropylen bestehen, daß Schaft und/oder das Ballonteil 5 bis 30 Gew.-% eines aus einem niedrigmolekularen Polystyrol bestehenden Klebemittels enthält und daß die elastische Masse mit einer zur Gewährleistung des gewünschten Weichheitsgrads ausreichenden Menge eines hydrophoben, ölartigen Plastifizierungsmittels gemischt ist.
2. Ballonkatheter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er an seinem distalen Ende ein an dem röhrenförmigen Schaft angebrachtes, gegabelt geformtes Anschlußteil aus der elastischen Masse trägt.
3. Ballonkatheter nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse für den Schaft 1 bis 5 Gew.-% Polypropylen eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238-70, von im wesentlichen 50 bis 100 enthält.
4. Ballonkatheter mit einem röhrenförmigen Schaft und einem von dem Katheter getragenen, aufblasbaren Ballonteil, dadurch gekennzeichnet, daß Schaft und Ballonteil aus einer elastischen Masse aus einem thermoplastische Kautschukeigenschaften sowie eine Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 Gew.-% Feststoffe enthaltenden Lösung in

Toluol bei einer Temperatur von 25°C, von 10 bis 2000 cps aufweisenden Blockmischpolymerisat mit einem zentralen kautschukartigen Polyolefinblock und endständigen Polystyrolblöcken und gegebenenfalls 0 bis 45 Gew.-% Polypropylen bestehen, daß die Masse mit einer zur Gewährleistung des gewünschten Weichheitsgrades ausreichenden Menge eines hydrophoben, ölartigen Plastifizierungsmittels gemischt ist und daß das Ballonteil an den Schaft angeschweißt ist.

5. Ballonkatheter nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß er an seinem distalen Ende ein an dem röhrenförmigen Schaft angebrachtes, gegabelt geformtes Anschlußteil aus der elastischen Masse trägt.
6. Ballonkatheter nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse für den Schaft 1 bis 5 Gew.-% Polypropylen eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238-70, von im wesentlichen 50 bis 100 enthält.
7. Ballonkatheter nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Titanoxidpigment enthält.
8. Katheter mit einem röhrenförmigen Schaft, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaft im wesentlichen aus (a) 40 bis 70 Gew.-% einer elastischen Masse aus 50 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastische Kautschukeigenschaften sowie eine Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 Gew.-% Feststoffe enthaltenden Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C, von 10 bis 2000 cps aufweisenden Blockmischpolymerisats mit einem zentralen kautschukartigen Polyolefinblock und endständigen Polystyrolblöcken sowie 0 bis 45 Gew.-% Polypropylen und 0,5 bis 10 Gew.-% eines vernetzten organischen Siliconelastomeren und (b) 30 bis 60

Gew.-% eines den gewünschten Weichheitsgrad (der elastischen Masse) gewährleistenden, hydrophoben, ölartigen Plastifizierungsmittels besteht.

9. Katheter nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaft im wesentlichen aus 55 bis 65 Gew.-% der elastischen Masse und 35 bis 45 Gew.-% des hydrophoben, ölartigen Plastifizierungsmittels besteht.
10. Katheter nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die elastische Masse ferner 0,5 bis 3 Gew.-% eines Fettsäureamids mit durchschnittlich 16 bis 50 Kohlenstoffatomen pro Molekül enthält.
11. Katheter nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß er als organisches Siliconelastomeres ein Reaktionsprodukt eines Dimethylpolysiloxangummis mit 1 bis 5 Gew.-% Siloxaneinheiten mit an Silicium gebundenen Vinylgruppen und einem Methylpolysiloxanmaterial mit an Silicium gebundenem Wasserstoff enthält.
12. Katheter nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Masse für den Schaft 1 bis 10 Gew.-% eines Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238-70, von im wesentlichen 50 bis 100 enthält.
13. Katheter nach Ansprüchen 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß er ein an den Schaft angeschweißtes, aufblasbares Ballonteil aufweist.
14. Ballonkatheter nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Blockmischpolymerisat für den Schaft, das die Ballon-

lonteil einen zentralen kautschukartigen Poly-(äthylen/butyl)-Block aufweist.

- (15.) Plastische Masse, bestehend aus (a) 50 bis 70 Gew.-% einer elastischen Masse aus 50 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastische Kautschukeigenschaften und eine Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 Gew.-% Feststoffe enthaltenden Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C, von 10 bis 2000 cps aufweisenden Blockmischpolymerisats mit einem zentralen kautschukartigen Polyolefinblock und endständigen Polystyrolblöcken sowie 0 bis 45 Gew.-% Polypropylen und 0,5 bis 5 Gew.-% eines vernetzten organischen Siliconelastomeren und (b) 30 bis 50 Gew.-% eines den gewünschten Weichheitsgrad (der elastischen Masse) gewährleistenden, hydrophoben, ölartigen Plastifizierungsmittels.
16. Masse nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 55 bis 65 Gew.-% der elastischen Masse und 35 bis 45 Gew.-% des hydrophoben, ölartigen Plastifizierungsmittels besteht.
17. Masse nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,5 bis 3 Gew.-% eines Fettsäureamids mit durchschnittlich 16 bis 50 Kohlenstoffatomen pro Molekül enthält.
18. Masse nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie als organisches Siliconelastomeres ein Reaktionsprodukt aus einem Dimethylpolysiloxangummi mit 1 bis 5 Gew.-% Siloxaneinheiten mit an Silicium gebundenen Vinylgruppen und einem Methylpolysiloxanmaterial mit an Silicium gebundenem Wasserstoff enthält

19. Masse nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 10 Gew.-% eines Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238-70, von im wesentlichen 50 bis 100 enthält.
20. Masse nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Blockmischpolymerisat mit einem zentralen, kautschukartigen Poly-(äthylen/butylen)-Block enthält.
21. Katheter nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Schaft und/oder das Ballonteil 5 bis 30 Gew.-% eines aus einem niedrigmolekularen Polystyrol bestehenden Klebemittels enthält.

Henkel, Kern, Feiler & Hänzeler

Patentanwälte

Registered Representatives
before the
European Patent Office

6

2848854

Möhlstraße 37
D-8000 München 80

Tel.: 089/98 2085-87
Telex: 05 29802 hnk1 d
Telegramme: ellipsoid

10. NOV. 1978

B-817 - Dr.F/rm

BAXTER TRAVENOL LABORATORIES, INC.
Deerfield, Ill., U.S.A.

**Katheter, insbesondere Ballonkatheter, und plastische Masse
zu seiner Herstellung**

- 6 -
5

B e s c h r e i b u n g

Ballonkatheter werden in der Regel bei chirurgischen Eingriffen im Urogenitalsystem verwendet. Beispielsweise wird der als Ballonkatheter am weitesten verbreitete Foley-Katheter durch die Harnröhre bis in die Harnblase eingeführt, worauf ein an der Katheterspitze befindlicher Ballon aufgeblasen wird, um den Katheter normalerweise einige Tage lang an Ort und Stelle zu halten. In bestimmten Fällen bleiben Katheter aber auch über längere Zeit hinweg eingesetzt.

Andere Katheter, mit und ohne Ballon, werden bei der Magenbehandlung und dergleichen eingesetzt.

Die frühen Exemplare des Foley-Katheters bestanden im allgemeinen aus (Natur-)Kautschuklatex. Latex kann jedoch bekanntlich eine Reaktion mit dem mit ihm in Berührung stehenden Gewebe hervorrufen, was für den Patienten sehr unangenehm sein kann und selbstverständlich vom medizinischen Standpunkt unerwünscht ist.

Einige Katheter wurden aus Silikongummi bzw. -kautschuk oder aus mit einem Film aus Silikongummi überzogenem Latex hergestellt, um das Problem der Gewebereaktion zu vermeiden. Derartige Katheter sind jedoch aufwendiger als Latexkatheter und außerdem, ebenso wie Latexkatheter, ziemlich schwierig herzustellen, weil die genannten Werkstoffe im wesentlichen nicht thermoplastisch sind, sondern über einen bestimmten Zeitraum hinweg ausgehärtet werden müssen, um die gewünschten physikalischen Eigenschaften zu gewährleisten.

Bei einer anderen Art von Ballonkatheter ist ein aus Polyvinylchlorid bestehender Schaft an einem Ballon aus Naturkautschuklatex angebracht, weil Polyvinylchlorid als Ballonmaterial ungeeignet ist.

Dabei bleibt der Latexballon weiterhin als Reizelement bestehen. Außerdem "fühlen" sich Vinylkatheter für den Patienten unangenehm an.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, einen verbesserten Katheter, insbesondere Ballonkatheter, zu schaffen, der eine außerordentlich niedrige Toxizität besitzt, so daß er nur eine geringfügige oder gar keine Reizung für den Patienten bewirkt und dessen Ballon ein besonders gutes elastomeres Rückstellvermögen bei geringem Verrutschen aufweist, so daß nur eine geringfügige Runzelbildung beim Ablassen des Ballons auftritt.

Während das Material für den erfindungsgemäßen Katheter kostengemäß mit Naturkautschuklatex und dergleichen vergleichbar ist, ist es ebenso ungiftig wie Silikongummi, so daß der erfindungsgemäße Katheter die Vorteile der beiden bisherigen Katheterarten in sich vereinigt.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß der Rohr- oder Schlauchschafft des erfindungsgemäßen Katheters in einem einfachen Extrudiervorgang ohne Nachhärtezeit hergestellt werden kann, da das Kathetermaterial thermoplastisch sein, aber auch eine solche Erweichungstemperatur besitzen kann, daß gewünschtenfalls eine Autoklavbehandlung des Katheters möglich ist.

Außerdem können die Teile des Katheters gewünschtenfalls durch Thermoformung oder Spritzgießen hergestellt werden. Der Schlauch

des Katheters, der beim Ansaugen und im Normalgebrauch knickfest und gegen ein Zusammendrücken beständig ist, kann durch Hitzesiegeln ohne zusätzliche Klebmittel hergestellt bzw. angebracht werden.

Die Fertigungskosten für den erfindungsgemäßen Katheter lassen sich dadurch weiter senken, daß Abfallmaterial von der Katheterfertigung beim Gießen, Extrudieren oder sonstigen Formen wiederverwendet werden kann, weil es sich bei dem Kathetermaterial um ein thermoplastisches und nicht um ein duroplastisches Material handelt.

Der erfindungsgemäße Katheter läßt sich durch Bestrahlen sterilisieren.

Der erfindungsgemäße Katheter bietet eine Verbesserung dahingehend, daß seine Oberfläche eine wesentlich verringerte Reibung gegenüber dem Körper und dergleichen besitzt und gleichzeitig eine erheblich verringerte Neigung zur Inkrustation zeigt. Vielmehr ist seine Oberfläche außerordentlich glatt und glänzend.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Ballonkatheter mit einem röhrenförmigen Schaft und einem von dem Katheter getragenen aufblasbaren Ballonteil, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß Schaft und Ballonteil aus einer elastischen Masse aus mindestens 40 Gew.-% eines thermoplastische Kautschukeigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit einem Zentralblock aus einem Äthylen/Butylen-Mischpolymerisat und endständigen Blöcken aus Polystyrol und 0 bis 45 Gew.-% Polypropylen bestehen, daß Schaft und/oder das Ballonteil 5 bis 30 Gew.-% eines aus einem niedrigmolekularen Polystyrol bestehenden Klebmittels enthält und daß die elastische Masse

mit einer zur Gewährleistung des gewünschten Weichheitsgrads ausreichenden Menge eines hydrophoben, ölartigen Plastifizierungsmittels gemischt ist. Wenn der Schaft und das Ballonteil aus einer Masse der angegebenen Art bestehen, zeigen sie die gewünschten physikalischen Eigenschaften, nämlich niedrigen Elastizitätsmodul, Weichheit und Verrutschbeständigkeit.

Falls das Molekulargewicht der Blockmischpolymerisate durchschnittlich 80000 oder weniger beträgt, kann auf ein Klebemittel für die gegenseitige Verschweißung oder Vereinigung der Teile verzichtet werden. Blockmischpolymerisate mit thermoplastischen Kautschukeigenschaften sind im Handel erhältlich. Neben den kautschukartigen Blockmischpolymerisaten mit vorzugsweise Äthylen/Butylen-Mischpolymerisateinheiten können auch Blockmischpolymerisate mit zentralen Blöcken mit Butadien oder Isopren zum Einsatz gelangen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Katheter, insbesondere ein Ballonkatheter, der einen röhrenförmigen Schaft und, im Fall eines Ballonkatheters, einen von dem Katheter getragenen aufblasbaren Ballon aufweist. Der Schaft besteht im wesentlichen aus 40 bis 70 Gew.-% einer elastischen Masse aus 50 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastische Kautschukeigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit einem zentralen kautschukartigen Polyolefinblock und Polystyrolendblöcken.

Die verwendeten Blockmischpolymerisate besitzen vorzugsweise eine Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 Gew.-% Feststoffe enthaltenden Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C, von 10 bis 2000 cps. Die Masse kann auch bis zu 45 Gew.-% Polypropylen und von 0,5 bis 10 Gew.-%, vor-

elastomeren, vorzugsweise des noch zu beschreibenden Typs, enthalten.

Dieser Masse werden vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% eines hydrophoben, öartigen Plastifizierungsmittels zugesetzt, um ihr den gewünschten Weichheitsgrad zu verleihen. Im Fall eines Ballonkatheters wird der Ballon an den Schaft angeschweißt.

Vorzugsweise besteht das vernetzte Silikonelastomere aus einem Reaktionsprodukt aus (a) einem Organopolysiloxangummi, vorzugsweise einem Dimethylpolysiloxangummi, mit 1 bis 5 Gew.-% Siloxaneinheiten mit an Silicium gebundenen Vinylgruppen und (b) vorzugsweise in der Regel stöchiometrischen Mengen eines Organopolysiloxanmaterials, vorzugsweise eines Methylsiloxans, mit an Silicium gebundenem Wasserstoff. Es hat sich gezeigt, daß dieses Material bei der Vernetzung in Gegenwart eines platinartigen Katalysators in bekannter Weise anders als bei anderen Härtungssystemen für Silikone der Masse besonders gute Oberflächeneigenschaften verleiht.

Vermutlich zeigt die erfindungsgemäß verwendete Masse einen inhibierenden Effekt, der die Aushärtung von Silikonen anderer Härtungssysteme stört. Die erfindungsgemäß bevorzugt verwendeten organischen Silikonelastomeren härten vermutlich infolge einer Reaktion der an Silicium gebundenen Vinylgruppen mit dem an Silicium gebundenem Wasserstoff unter Bildung eines Netzwerks. Silikonmassen eines derartigen Härtungssystems sind im Handel erhältlich.

Die vernetzte Silikonstruktur in der erfindungsgemäß verwendeten Masse dient unter anderem auch einer Verbesserung der Elastizität und Zugfixierung des daraus gefertigten Produkts und einer Erniedrigung der Inkrustation des Katheters während

2

Vorzugsweise enthält eine zur Katheterherstellung dienende Masse der angegebenen Art 55 bis 65 Gew.-% der elastischen Masse und 35 bis 45 Gew.-% des ölartigen Plastifizierungsmittels. Bei derartigen Konzentrationsverhältnissen läßt sich eine für medizinische Katheter optimale Weichheit (der Katheterteile) sicherstellen.

Es hat sich in bestimmten Fällen als zweckmäßig erwiesen, der elastischen Masse etwa 0,5 bis 3 Gew.-% eines Fettsäureamids mit durchschnittlich etwa 16 bis 50 Kohlenstoffatomen pro Molekül einzuverleiben. Durch die Kombination des Fettsäureamids mit dem gehärteten Silikonelastomeren erhält der Katheter in höchst überraschender Weise eine beträchtlich geringere Oberflächenreibung, die weit unter der den einzelnen Bestandteilen alleine eigenen Reibung liegt. Als Fettsäureamid kann man beispielsweise das Erucasäureamid und das Diamid N,N'-Äthylenbistearamid verwenden.

Das organische Siliconelastomere basiert vorzugsweise auf einem Dimethylsiloxangummi, es können jedoch auch noch andere an Silicium gebundene organische Einheiten vorhanden sein, wobei dann Phenylmethyl-, Diphenyl-, Äthylmethyl- und 3,3,3-Trifluorpropylmethylsiloxaneinheiten vorhanden sind.

Wie bereits erwähnt, sind thermoplastische Kautschukeigenschaften aufweisende Blockmischpolymerisate bekannt. Die darin enthaltenen kautschukartigen Polyolefinblöcke bestehen vorzugsweise aus Poly-(Äthylen/butyl)-Blöcken. Bevorzugt werden Mischpolymerisate mit etwa gleichen Mengen an den beiden Mischpolymerisateinheiten. Wie ebenfalls bereits erwähnt, können erfindungsgemäß jedoch auch noch andere handelsübliche Mischpolymerisate mit einem zentralen kautschukartigen Polyolefinblock aus Butadien oder Isopren zum Einsatz gelangen.

Die starren, in der Regel endständigen Blöcke der thermoplastische Kautschukeigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisate bestehen üblicherweise aus Polystyrol, gegebenenfalls auch aus Polystyrolderivaten oder sonstigen äquivalenten Materialien.

Zweckmäßigerweise können auch Mischungen der beschriebenen Blockmischpolymerisate unterschiedlichen Molekulargewichts zum Einsatz gelangen. Ein Vorteil solcher Mischungen ist, daß als ein Bestandteil des Gemischs ein Blockmischpolymerisat der beschriebenen Art eines Molekulargewichts, das als solches zu hoch ist, um eine Extrusion zu gestatten, durch ein anderes Blockmischpolymerisat niedrigeren Molekulargewichts besser extrudierbar gemacht werden kann. Hierbei werden dann die Vorteile bezüglich der physikalischen Eigenschaften des hochmolekularen Bestandteils (Lösungsviskosität, bestimmt in der geschilderten Art, von 1000 cps) sichergestellt. Der niedrigermolekulare Bestandteil des Blockmischpolymerisats kann vorzugsweise eine ähnliche Lösungsviskosität in der Größenordnung von 20 bis 100 cps aufweisen.

Vorzugsweise macht bei den beschriebenen Blockmischpolymerisaten der zentrale Block aus Äthylen/Butylen-Einheiten 50 bis 85 Gew.-% des Mischpolymerisatmoleküls aus. Die endständigen Blöcke aus Polystyrol oder einem äquivalenten Material bilden dann den Rest der Verbindung.

Die beschriebene Masse kann ferner, um den fertigen Katheter eine geeignete Färbung zu verleihen, ein Titandioxidpigment und dergleichen sowie sonstige Zusätze, z.B. Stabilisatoren, Plastifizierungsmittel, wie Mineralöle, Fließmittel und Härtungsmittel, z.B. Polypropylen, enthalten.

In typischer Weise ist am distalen Ende des röhrenförmigen Schafts des Katheters ein geformtes, gewinkeltes Anschlußstück, z.B. ein Y-Stück, angebracht. Das gewinkelte Anschlußstück kann auch aus der beschriebenen elastischen Masse hergestellt sein.

Schaft und/oder Ballonteil sowie, falls vorhanden, das gewinkelte Anschlußstück können zweckmäßigerweise 5 bis 30 Gew.-% eines Klebemittels, z.B. ein niedrigmolekulares Polystyrol, enthalten. Wenn mindestens eine Masse einen solchen Zusatz enthält, wird die Befestigung des Ballonteils und des Y-Anschlußstücks an den Katheterschaft ohne Mitverwendung eines Klebstoffs durch Hitzesiegeln oder Anformen des Ballonteils und Anschlußstücks an den Schaft erleichtert. Als Klebemittel werden vorzugsweise Polystyrole eines Molekulargewichts von beispielsweise 1000 bis 6000 verwendet.

Je nach dem Molekulargewicht des verwendeten Polypropylens können in der mit Öl gestreckten Masse vorzugsweise 5 bis 30% Polypropylen als Fließmittel und "Oberflächenpolitur" mitverwendet werden. In der Regel wird als Fließ- oder Extrudiermittel mehr Polypropylen benötigt, wenn die verwendeten Blockmischpolymerisate ein höheres Molekulargewicht aufweisen. Etwa 1 bis 10 Gew.-% eines Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238-70, von etwa 50 bis 100 gewährleisten eine verbesserte, glatte Oberflächenbeschaffenheit. Ferner dient kristallines Polypropylen vermutlich als Diffusionsperre.

Im folgenden wird die Erfindung anhand der Zeichnungen näher erläutert. Im einzelnen zeigen:

Fig. 1 eine ebene Darstellung eines erfindungsgemäß erhält-

lichen typischen Foley-Katheters und

Fig. 2 eine teilweise abgeschnitten dargestellte Detailansicht des Katheters nach Figur 1, in der das am Katheterschaft hängende Katheterballonteil dargestellt ist.

Der in der Zeichnung dargestellte Katheter gemäß der Erfindung weist einen Doppelröhren-Schaft 10 auf, der unter Ausbildung eines Absaugdurchgangs bzw. -lumens 12 und eines Aufblasdurchgangs bzw. -lumens 14 nach einem üblichen Verfahren extrudiert worden sein kann. Eine Katheter-Spitze 16 kann auf übliche Weise durch Warmformen am Katheter so angeformt sein, daß der Absaugdurchgang 12 über eine Öffnung 18 mit der Außenseite kommuniziert und der Aufblasdurchgang 14 verschlossen ist.

Eine in der Wand des Schafts 10 vorgesehene Öffnung 20 stellt eine Verbindung zwischen dem Aufblasdurchgang 14 und der Außenseite des Schafts 10 her. Der beispielsweise aus einem dünnwandigen Schlauch bestehende Ballon 22 kann mittels einer berührungsfrei arbeitenden Wärmestrahlungsquelle an seinen Enden 24 über die Öffnung 20 hinweg mit der Außenfläche des Schafts 10 verbunden, d.h. verschweißt sein. Wenn in den Aufblasdurchgang 14 Druckluft oder -flüssigkeit eingeleitet wird, wird der Ballon 22 somit aufgeblasen.

Ein Verzweigungsstück bzw. Y-Anschluß 26 enthält zwei Zweigdurchgänge, von denen der mit dem Aufblasdurchgang 14 in Verbindung stehende Durchgang 28 eine Druckspritze aufzunehmen vermag. Ein Ventil 30 dient zur Einführung der Nadel einer Spritze, z.B. Subkutanspritze, bis zu einer Stelle, von der aus Druckmittel in den Aufblasdurchgang 14 einführbar ist.

Das Ventil 30 hält außerdem nach dem Herausziehen der Spritze diesen Druck aufrecht; dieses Ventil kann dabei die bei einem Foley-Katheter übliche Konstruktion besitzen. Eine andere, mit dem Absaugdurchgang 12 des Katheter-Schafts 10 kommunizierende Zweigleitung 32 ist an ihrem Außenende 34 mit dem Katheter-Anschlußstück für einen Urinabsaugbeutel oder dergleichen verbindbar.

Die folgenden Beispiele sollen erfindungsgemäß verwendbare Massen näher veranschaulichen.

Beispiel 1

Durch Vermischen der folgenden Bestandteile in einem Bandmischer wird eine Masse zur Herstellung eines extrudierten Schafts 10 eines erfindungsgemäßen Katheters zubereitet.

- 100 Gewichtsteile eines handelsüblichen Blockmischpolymerisats mit Äthylen/Butylen-Mischpolymerisateinheiten und endständigen Polystyrolblöcken (Brookfield-Viskosität: bestimmt anhand einer 10 gew.-%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C - 1000 cps; Mengenanteil des zentralen Blocks: 67 Gew.-%) und
- 40 Gewichtsteile eines handelsüblichen Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238-70, von 5.

Das erhaltene Gemisch wird mit 100 Gewichtsteilen eines handelsüblichen hellen weißen Mineralöls gemäß US-Pharmakopoe (Viskosität bei einer Temperatur von 37,8°C: 350 Saybolt-Sekunden) als Plastifizierungsmittel versetzt. Ferner wird die Mischung noch mit etwa 0,03 bis 0,07 Gew.-% einer aus gleichen Gewichtsanteilen bestehenden Mischung aus zwei han-

delsüblichen Stabilisatoren, von denen der eine aus Dilaurylthiodipropionat besteht, versetzt.

100 Gewichtsteile der erhaltenen Mischung werden mit 1 Gewichtsteil eines handelsüblichen Titandioxidpigments vermischt, worauf das Ganze in einem üblichen Extruder zur Herstellung des Doppelröhrenkatheter-Schafts 10 bei einer Temperatur von $176,7^{\circ}$ bis 204°C extrudiert wird.

Zur vollständigen Herstellung des erfindungsgemäßen Katheters werden aus einer Masse der folgenden Zusammensetzung sowohl das Ballonteil 20 extrudiert als auch der Y-Anschluß 26 in üblicher Weise geformt.

(a) 65 Gew.-% einer Mischung aus 100 Gewichtsteilen des beschriebenen handelsüblichen Blockmischpolymerisats und 85 Gewichtsteilen des angegebenen Mineralöls;

(b) 17 Gew.-% einer Mischung aus 100 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Äthylen/Butylen-Blockmischpolymerisats mit Polystyrolendblöcken niedrigeren Molekulargewichts (Brookfield-Viskosität: bestimmt anhand einer 10%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C - 60 cps; Mengenanteil an Äthylen/Butylen-Blöcken: 70 Gew.-%); 51 Teilen eines handelsüblichen Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238-70, von 12 und 19 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Mischpolymerisats aus α -Methylstyrol und Vinyltoluol sowie 100 Gewichtsteilen des angegebenen Mineralöls;

(c) 15 Gew.-% eines ein niedriges Molekulargewicht aufweisenden Polystyrols eines Ring- und Kugelerweichungspunkts von etwa 10°C .

(d) 3 Gew.-% eines handelsüblichen, einen hohen Schmelzpunkt aufweisenden Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238-70, von 60 als Mittel zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften bzw. des Aussehens der Oberfläche.

100 Gewichtsteile einer Masse der angegebenen Zusammensetzung wird mit 1 Teil des angegebenen Titandioxidpigments versetzt, worauf das Gemisch in einem Bandmischer gründlich durchgemischt wird. Das Ballonteil 22 wird an den Schaft 10 angeschweißt. Der Y-Anschluß 26 wird an den Katheter angeformt. Sowohl das Anschweißen als auch das Anformen erfolgt ohne Klebemittel bzw. Klebstoff. Die Katheter-Spitze 16 wird auf thermischem Wege ausgebildet.

Die zur Herstellung des Ballonteils und des Y-Anschlusses dienende Masse enthält zusätzlich 0,03 bis 0,07 Gew.-% des beschriebenen Stabilisatorgemischs.

Beispiel 2

Durch Extrudieren einer Masse der folgenden Zusammensetzung:

A. 60 Gew.-% eines Gemischs aus 100 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Blockmischpolymerisats mit Äthylen/Butylen-Blockmischpolymerisateinheiten und endständigen Polypropylenblöcken und 85 Gewichtsteilen des im Beispiel 1 verwendeten Mineralöls;

B. 5 Gew.-% eines handelsüblichen Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift

C. 10 Gew.-% eines handelsüblichen niedrigmolekularen Polystyrols eines Ring- und Kugelerweichungspunkts von etwa 10°C;

D. 5 Gew.-% eines Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238, Bedingung L, von etwa 2 und

E. 20 Gew.-% des im Beispiel 1 verwendeten Mineralöls,

wird ein Schaft 10 eines anderen Katheters hergestellt. Zu diesem Zweck werden 100 Teile der beschriebenen Masse mit 2 Teilen des handelsüblichen Titandioxidpigments von Beispiel 1 gemischt und bei einer Temperatur von 177° bis 204°C zu dem Doppelröhrenschaft 10 des erfindungsgemäßen Katheters extrudiert.

Der Ballon 22 kann im vorliegenden Falle aus einer Masse des Blockmischpolymerisats aus Äthylen/Butylen mit Polystyrolendblöcken, bei dem der Äthylen/Butylen-Anteil etwa 70 Gew.-% des Mischpolymerisatmoleküls ausmacht und das eine Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 gew.-%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C, von 20 cps aufweist und 0,03 bis 0,07 Gew.-% eines handelsüblichen Antioxidationsmittels enthält, hergestellt werden. Dieses Blockmischpolymerisat wird mit 40 Gew.-% des im Beispiel 1 verwendeten Mineralöls versetzt, worauf das Ganze durchgemischt wird.

100 Gewichtsteile des erhaltenen Gemischs werden mit 2 Gewichtsteilen Titandioxidpigment vermischt, worauf aus der erhaltenen Masse der Ballon 22 direkt in Berührung mit dem

Der Y-Anschluß 26 kann aus demselben Material wie im vorhergehenden Beispiel hergestellt werden.

Das distale Ende des Katheterschaftes 10 wird in eine Spritzgußform für den Y-Anschluß 26 eingesetzt, worauf der Y-Anschluß um das distale Ende herum angeformt wird. Zwischen dem angeformten Y-Anschluß 26 und dem Schaft 10 des Katheters ist ohne Mitverwendung eines Klebstoffs eine gute Haftung zu beobachten.

Schließlich wird in den Y-Anschluß ein Ventil 30 eingesetzt, wodurch der die erfindungsgemäß erzielbaren Vorteile aufweisende Katheter fertiggestellt wird.

Beispiel 3

In diesem Beispiel wird der Katheterschaft 10 aus einer 100 Gewichtsteile der folgenden Bestandteile:

- (a) 30 Gew.-% des in der zur Herstellung des Ballonteils im Beispiel 2 verwendeten Masse enthaltenen handelsüblichen Blockmischpolymerisats;
- (b) 20 Gew.-% des im Beispiel 1(b) verwendeten Poly-(äthylen/butyl)-Polystyrol-Mischpolymerisats mit einer wirksamen Menge des im Beispiel 1 verwendeten Antioxidationsmittels;
- (c) 5 Gew.-% der im Beispiel 2 verwendeten handelsüblichen Polypropylenmasse eines Schmelzflusses von 60;
- (d) 5 Gew.-% einer Polypropylenmasse eines Schmelzflusses von etwa 2;

21

(e) 40 Gew.-% des im Beispiel 1 verwendeten Mineralöls, enthaltenden Masse hergestellt.

100 Gewichtsteile des erhaltenen Gemischs werden mit 2 Gewichtsteilen des angegebenen Titandioxidpigments versetzt, worauf das Gemisch in der geschilderten Weise weiterverarbeitet wird.

Zusammen mit den beiden Arten von Blockmischpolymerisaten kann auch das eine oder andere der beiden genannten Antioxidationsmittel alleine zum Einsatz gelangen.

Die erhaltene Masse wird in der in den vorhergehenden Beispielen beschriebenen Weise gemischt und extrudiert, wobei in jedem Fall ein erfindungsgemäß verwendbarer Katheterschaft 10 erhalten wird.

Das Ballonteil wird aus der entsprechenden Masse des Beispiels 2 extrudiert und nach dem Ausstanzen der Öffnung 20 an den Schaft angeschweißt. Der Y-Anschluß kann aus der Masse, aus der auch der bereits erhaltene Schaft hergestellt wurde, hergestellt werden.

Im vorliegenden Falle ist bemerkenswert, daß wegen des relativ niedrigen durchschnittlichen Molekulargewichts und der relativ niedrigen Brookfield-Viskosität des verwendeten Blockmischpolymerisats weder die Masse zur Herstellung des Ballonteils noch die Masse zur Herstellung des Schafts ein niedrigschmelzendes Polystyrol enthalten muß, da die Haftung zwischen den verschiedenen Massen beim Ausformen spontan ein-

Beispiel 4

Durch Vermischen der folgenden Bestandteile in einem handelsüblichen Trockenmischer erhält man eine Masse zur Herstellung eines extrudierten Katheterschafts 10:

30 Gewichtsteile einer handelsüblichen Blockmischpolymerisatmasse mit Poly-(äthylen/butylen)-Mischpolymerisateinheiten und Polystyrolendblöcken, bei dem der Poly-(äthylen/butylen)-Teil etwa 70 Gew.-% des Mischpolymerisatmoleküls ausmacht und das eine Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 gew.-%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C, von 20 cps aufweist und das ferner 0,03 bis 0,07 Gew.-% eines gleichen Gewichtsmengen an zwei handelsüblichen Stabilisatoren, von denen der eine aus Dilaurylthiodipropionat besteht, enthält (es kann gegebenenfalls auch ein anderes geeignetes handelsübliches Antioxidationsmittel verwendet werden).

Die beschriebene Masse wird mit 20 Gewichtsteilen eines handelsüblichen, thermoplastische Kautschukeigenschaften aufweisenden Blockmischpolymerisats mit einem zentralen Mischpolymerisatblock mit in der Regel äquimolaren Mengen Poly-(äthylen/butylen) und endständigen Polystyrolblöcken, das eine Brookfield-Viskosität, bestimmt anhand einer 10 gew.-%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C, von 60 cps aufweist, versetzt.

Ferner werden 42 Gewichtsteile eines handelsüblichen, hellen, weißen Mineralöls gemäß US-Pharmakopoe (einer Viskosität, bestimmt bei einer Temperatur von 37,8°C, von 350 Saybolt-Sekunden) mit jeweils 0,5 Gewichtsteil eines Zweikomponenten-

Methylpolysiloxanelastomeren versetzt. Das Methylpolysiloxan-elastomere enthält als ersten Bestandteil einen Dimethylpoly-siloxangummi mit 1 bis 5 Gew.-% Siloxaneinheiten mit an Sili-cium gebundenen Vinylgruppen und eine in der Regel stöchio-metrische Menge eines Methylpolysiloxanmaterials mit an Sili-cium gebundenem Wasserstoff und einem darin enthaltenen han-delsüblichen platinartigen Katalysator.

Ferner werden noch 2 Gewichtsteile eines Polypropylens eines Schmelzflusses, bestimmt nach der US-Standardvorschrift ASTM D1238 (Bedingung L), von etwa 2 und 5 Gewichtsteile eines han-delsüblichen, hochschmelzenden Polypropylens eines Schmelz-flusses, bestimmt nach der US-Standardmethode ASTM D1238-70, von 60 als Mittel zur Verbesserung des Aussehens der Ober-fläche bzw. der Oberflächeneigenschaften, zugesetzt.

Die polymeren Bestandteile werden in dem handelsüblichen Trok-kenmischer bei niedriger Umdrehungsgeschwindigkeit miteinan-der gemischt, worauf das Gemisch aus dem Mineralöl und dem Siliconelastomeren zugesetzt wird. Nun wird die Mischerge-schwindigkeit auf hohe Umdrehungsgeschwindigkeit gesteigert und solange gemischt, bis die Temperatur des Mischerinhalts auf $43,3^{\circ}\text{C}$ gestiegen ist. Danach wird erneut die Mischerge-schwindigkeit auf niedrige Umdrehungsgeschwindigkeit gesenkt. Schließlich wird die Mischung auf einen Bandmischer gegossen und auf Raumtemperatur abgeschreckt.

100 Gewichtsteile der erhaltenen Mischung werden mit 2 Ge-wichtsteilen eines handelsüblichen Titanoxidpigments ver-mischt, worauf das Gemisch pelletisiert und zu einem Kathe-terschaft 10 extrudiert wird. Dasselbe Gemisch dient zum Anformen des gewinkelten Anschlusses 26 an den Schaft 10.

Die Katheter Spitze 16 wird in üblicher Weise auf thermischem

Wege an den Katheter angeformt. Die Öffnungen 18 werden ausgestanzt.

Der erhaltene Katheterschaft zeigt wesentlich bessere Gleiteigenschaften gegenüber dem silikonfreien Material sowie ein verbessertes Aussehen der Oberfläche und eine verringerte Neigung zur Inkrustation.

Das Ballonteil wird in üblicher bekannter Weise aus einer Masse aus folgenden Bestandteilen extrudiert:

- (a) 55 Gew.-% einer Mischung aus 100 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Blockmischpolymerisats aus Poly-(äthylen/butylene) mit endständigen Polystyrolblöcken (Brookfield-Viskosität: bestimmt anhand einer 10 gew.-%igen Lösung in Toluol bei einer Temperatur von 25°C - 1000 cps; Gewichtsanteil des zentralen Blocks: 67 Gew.-%) und 85 Gewichtsteilen des beschriebenen Mineralöls;
- (b) 25 Gew.-% des im Beispiel 1(b) angegebenen Blockmischpolymerisats und
- (c) 20 Gew.-% des angegebenen Mineralöls.

100 Gewichtsteile des erhaltenen Gemischs werden mit 2 Gewichtsteilen des handelsüblichen Titanoxidpigments und 1 Teil eines handelsüblichen Erucasäureamids (zur Verminderung der Oberflächenreibung) vermischt. Das erhaltene Gemisch wird nun bei einer Werkzeugtemperatur von 232°C zu Ballonteilen extrudiert. Diese werden zur Fertigstellung eines verbesserten Foley-Katheters gemäß der Erfindung an den in der ge-

bildeten, hier hergestellten Katheterschaft angeschweißt

Beispiel 5

Es werden Foley-Katheter entsprechend Beispiel 4 hergestellt, wobei jedoch in der Masse zur Herstellung des Katheterschafts nur 41% des handelsüblichen Mineralöls verwendet und jeweils 1% der härtbaren Methylpolysiloxanmasse zugesetzt wird. Ferner wird der zur Herstellung des Schafts dienenden Masse neben den 2 Gewichtsteilen Titandioxid noch 1 Gewichtsteil des handelsüblichen Erucasäureamids (zur Verminderung der Oberflächenreibung) zugesetzt.

Der in der geschilderten Weise hergestellte Katheterschaft zeigt selbst im Vergleich zu den hervorragenden Reibungseigenschaften des Katheters gemäß Beispiel 1 deutlich verminderte Reibungseigenschaften. Darüber hinaus zeigt er auch eine deutliche Verbesserung gegenüber einem Katheterschaft entsprechend Beispiel 1, bei dessen Herstellung jedoch eine Masse mit 43 Gew.-% des handelsüblichen Mineralöls, kein Silikonbestandteil, 1 Gewichtsteil desselben Fettsäureamids und 2 Teile des handelsüblichen Titanoxidpigments verwendet werden.

²⁶
Leerseite

Nummer: 28 48 854
 Int. Cl. 2: C 08 L 53/00
 Anmeldetag: 10. November 1978
 Offenlegungstag: 23. Mai 1979

27
 2848854

FIG. 1

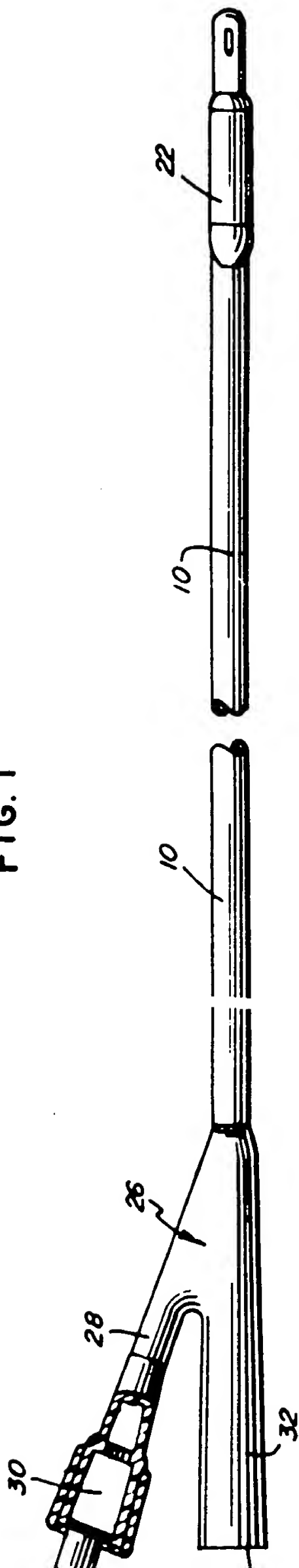
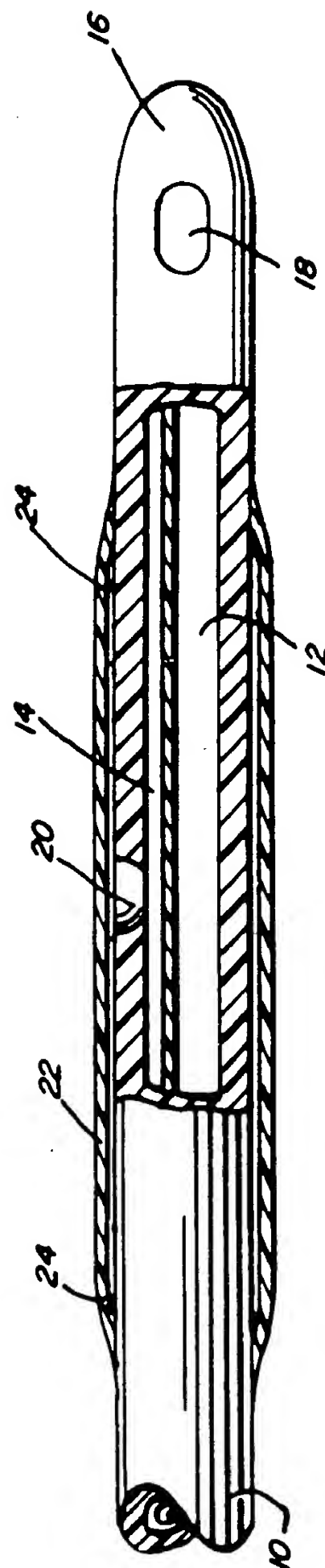


FIG. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.